

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-214412

(43) 公開日 平成6年(1994)8月5日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 5/06	3 1 2	9221-2H		
C 0 8 G 64/06	N P T	9362-4 J		
C 0 8 L 69/00	K K K	9363-4 J		
G 0 3 G 5/05	1 0 1	9221-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平5-20813	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂三丁目3番5号
(22) 出願日	平成5年(1993)1月14日	(72) 発明者	小林 智雄 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	真下 清和 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	石井 徹 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡部 剛

最終頁に続く

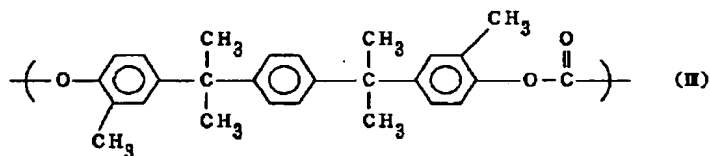
(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 耐摩耗性の向上と本来の電気特性や画質特性の両立した電子写真感光体を提供する。

【構成】 導電支持体上に形成された感光層が、電荷輸送材料として、トリフェニルアミン系化合物の少なくと

も一種とベンジジン系化合物の少なくとも一種の混合物を含み、結着樹脂として、繰返し単位が下記構造式 (III) で示されるポリカーボネート樹脂を含有する  
【化1】



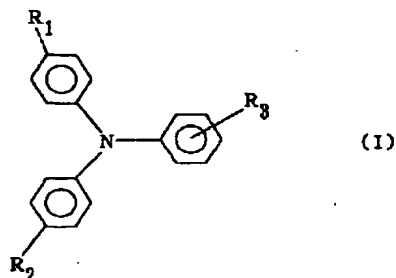
1

2

## 【特許請求の範囲】

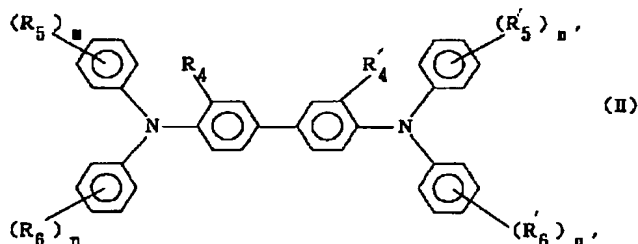
【請求項1】 導電性支持体上に、感光層を有する電子写真感光体において、該感光層が、電荷輸送材料とし \*

\*て、下記一般式 (I) で示されるトリフェニルアミン系化合物の少なくとも一種と  
【化1】



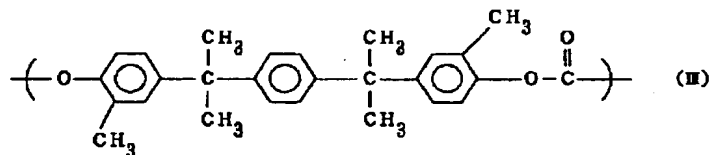
(式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルコキシ基または炭素数1~4のアルキル基を表わし、R<sub>3</sub> は、水素原子、炭素数1~4のアルキル基または炭素数6~12のアリール基を表わす。) 下記一般式 (II) で示されるベンジジン系化合物の少なく※

※とも一種の混合物を含み、結着樹脂として、繰り返し単位が下記構造式 (III) で示されるポリカーボネート樹脂を含有することを特徴とする電子写真感光体。  
【化2】



(式中、R<sub>4</sub> および R<sub>4</sub>' は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わし、R<sub>5</sub>、R<sub>5</sub>'、R<sub>6</sub> および R<sub>6</sub>' は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アル★30

★コキシ基、ハロゲン原子または置換アミノ基を表わし、m、m' および n、n' は、それぞれ1~2の整数を意味する。) 40  
【化3】



【請求項2】 電荷輸送材料におけるトリフェニルアミン系化合物とベンジジン系化合物との組成重量比が、20 : 80 ~ 80 : 20の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の電子写真感光体。

【請求項3】 電荷輸送材料とポリカーボネート系樹脂との組成重量比が、60 : 40 ~ 40 : 60の範囲にあることを特徴とする請求項1または2に記載の電子写真感光体。

【請求項4】 感光層が、電荷発生層と電荷輸送層を順次積層した構造からなり、ポリカーボネート系樹脂と電荷輸送材料を電荷輸送層に含有することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真感光体に関し、さらに詳しくは、特定のポリカーボネート系樹脂と特定のトリフェニルアミン系化合物とベンジジン系化合物とを組み合わせ用い、耐摩耗性、クリーニング性、環境安定性に優れた高耐久性の電子写真感光体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真技術は、高速かつ高印字の品質が得られるという利点を有するために、複写機およびレーザービームプリンター等の分野において、著しく発展してきた。これらの電子写真技術において用いられる電子写真感光体としては、従来からセレン、セレン-テルル合金、セレン-ヒ素合金、硫化カドミウム等の無機光導電材料を用いたものが広く知られている。一

方、これらの無機光導電材料を用いた電子写真感光体に比べ、安価で製造性および廃棄性の点で優れた利点を有する有機光導電材料を用いた電子写真感光体の研究も活発化してきている。中でも、露光により電荷を発生する電荷発生層と電荷を輸送する電荷輸送層を積層した機能分離型の有機積層型感光体は、感度、帯電性およびその繰り返し安定性等、電子写真特性の点で優れており、種々の提案がなされ、また実用化されている。

【0003】これらの有機積層型感光体では、上記の電子写真特性に関しては十分な性能を有するものが開発されてきているが、有機材料で構成されているため、機械的外力に対する耐久性、すなわちトナー、現像剤、用紙、クリーニング部材等からの直接的負荷による感光体表面の摩耗や傷等の発生およびトナーフィルミング等の異物付着等によって、画質欠陥が生じる問題や、あるいはコロナ放電により発生するオゾン、窒素酸化物等の低抵抗物質やコピー用紙により生じる紙粉等が感光体表面に付着蓄積することにより引き起こされる高温環境下での画像流れの問題等があり、感光体の寿命を制限している。また、複写機、プリンターのカラー化、高速化に伴って、プロセスの複雑化、高ストレス化が進みつつあり、これらの点からも高耐久性が要求されている。これらの問題点を解決するために、種々の対策が検討されており、例えば、感光体表面層の結着樹脂として各種のポリカーボネート樹脂を用いるものが提案されている（特開昭60-172044号公報、特開昭62-247374号公報、特開昭63-148263号公報、特開平2-254459号公報）。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところが、従来提案された樹脂を結着樹脂として用いると、耐久性の比較的良好な電子写真感光体が得られるが、未だ十分満足できるものはない。すなわち、それらの樹脂を用いて形成され\*

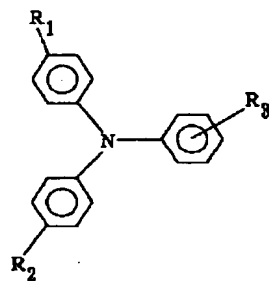
\*た塗膜の機械的強度は、必ずしも十分なものとはいえず、複写機中で長期間繰り返し使用した場合、感光層の表面が摩耗することによって、感光体の膜厚が変化して感度が低下するため、コピーにカブリが生じたり、帯電電位が低下し、コピー濃度が低下するという問題、あるいは傷、トナーフィルミング等の異物付着等による画質欠陥が発生するという問題があった。また、従来提案されている電荷輸送材料を単独で用いた場合、塗膜の機械的強度、トナーの付着や感光層表面とクリーニングブレードとの摺動音の発生等を改善することができず、電気特性および画質特性に著しい影響を与えることが分った。また、特開平2-254459号公報において本発明者等が、先に提案したものは、ベルト状感光体に着眼しているため、ドラム型感光体に関しては改善の余地があった。本発明は、上記のような実情に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、耐摩耗性の向上と本来の電気特性や画質特性の両立した電子写真感光体を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、感光層の電荷輸送材料と結着樹脂の組み合わせについて、種々検討した結果、結着樹脂として、ある特定のポリカーボネート系樹脂を用い、電荷輸送材料としてトリフェニルアミン系化合物とベンジジン系化合物との混合物を用いる、結着樹脂と電荷輸送材料の特定の組み合わせによって、本来の電気特性や画質特性を両立させ、優れた耐摩耗性の向上が達成されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、導電性支持体上に、感光層を有する電子写真感光体において、その感光層が、電荷輸送材料として、下記一般式（I）で示されるトリフェニルアミン系化合物の少なくとも一種と

#### 【化4】

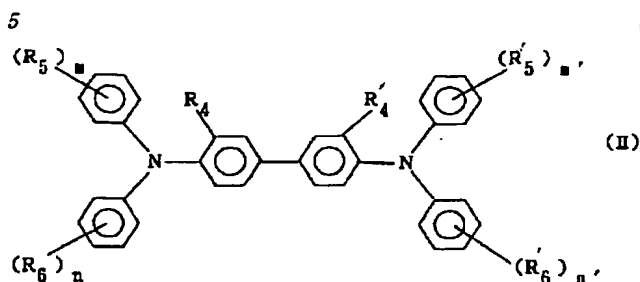


(I)

（式中、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルコキシ基または炭素数1～4のアルキル基を表わし、R<sub>3</sub> は、水素原子、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表わす。）下記一般式（II）で示されるベンジジン系化合物の少なく

とも一種の混合物を含み、結着樹脂として、繰り返し単位が下記構造式（III）で示されるポリカーボネート樹脂を含有することを特徴とする。

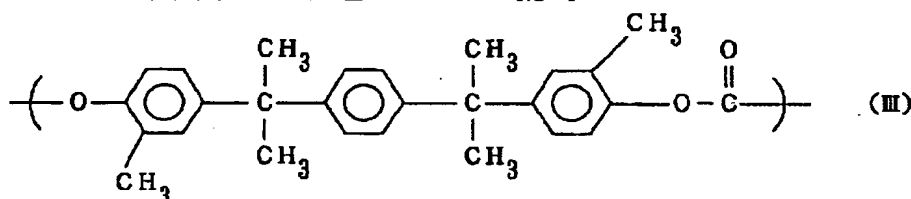
#### 【化5】



(式中、 $R_4$  および  $R_4'$  は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子を表わし、 $R_5$ 、 $R_5'$ 、 $R_6$  および  $R_6'$  は、同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アル\*

\*コキシ基、ハロゲン原子または置換アミノ基を表わし、 $m$ 、 $m'$  および  $n$ 、 $n'$  は、それぞれ1~2の整数を意味する。)

【化6】



【0007】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電子写真感光体は、感光層が単層構造のものであっても、あるいは電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層構造のものであってもよい。導電性支持体上に被覆される感光層には、少なくとも電荷発生材料、電荷輸送材料および結着樹脂を含有する。図1および図2は、本発明の積層構造型電子写真感光体の断面を示す模式図である。図1において、導電性支持体1上に電荷発生層2およびその上に積層された電荷輸送層3からなる感光層が形成されている。図2においては、さらに導電性支持体1と電荷発生層2の間に下引層4が設けられている。

【0008】導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、およびアルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス、金、バナジウム、酸化錫、酸化インジウム、ITO等の薄膜を設けたプラスチックフィルム等あるいは導電性付与剤を塗布または含浸させた紙およびプラスチックフィルム等が挙げられる。これらの導電性支持体は、ドラム状、シート状、プレート状等、適宜の形状のものとして使用されるが、これらに限定されるものではない。さらに必要に応じて、導電性支持体の表面は、画質に影響のない範囲で各種の処理を行うことができる。例えば、表面の酸化処理や薬品処理、および着色処理等または砂目立て等の乱反射処理などを行うことができる。

【0009】本発明において電荷発生層に含まれる電荷発生材料としては、非晶質セレン、結晶性セレン-テルル合金、セレン-ヒ素合金、その他のセレン化合物およびセレン合金、酸化亜鉛、酸化チタン等の無機系光導電性材料、フタロシアニン系、スクアリウム系、アントアントロン系、ペリレン系、アゾ系、アントラキノ系、ピレン系、ピリリウム塩、チアピリリウム塩等の有

機顔料および染料が用いられる。

【0010】また、電荷発生層における結着樹脂としては、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、部分変性ポリビニルアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、シリコン樹脂、フェノール樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの結着樹脂は単独または2種以上混合して用いることができる。

【0011】さらに、電荷発生層を設ける際に用いられる溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸n-ブチル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、クロロホルム等、通常の有機溶剤が挙げられる。これらの溶剤は単独または2種以上混合して用いることができる。電荷発生材料と結着樹脂との配合比は、体積比で5:1~1:2の範囲が好ましい。また、電荷発生材料、結着樹脂および溶剤からなる塗布液の塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等、通常の方法が採用される。電荷発生層の厚みは、一般的に0.05~5μm、好ましくは0.1~2.0μmが適当である。

【0012】本発明において電荷輸送層に含まれる電荷輸送材料としては、前記一般式(I)で示されるトリフェニルアミン系化合物(式中の $R_1 \sim R_3$ は前記と同じ)および一般式(II)で示されるベンジジン系化合物

(式中の $R_1 \sim R_6$ 、 $R_1' \sim R_6'$  および $m$ 、 $m'$ 、 $n$ 、 $n'$  は前記と同じ) の混合物が使用される。このうち、トリフェニルアミン系化合物の具体例を表1に、ベンジジン系化合物の具体例を表2および表3にそれぞれ\*

\*記載する。

【0013】

【表1】

化合物 No.	$R_1$	$R_2$	$R_3$
1-1	H	H	4- $CH_3$
2	H	H	4- $C_2H_5$
3	H	H	4- $C_6H_5$
4	$CH_3$	$CH_3$	H
5	$CH_3$	$CH_3$	2- $CH_3$
6	$CH_3$	$CH_3$	4- $CH_3$
7	$CH_3$	$CH_3$	4- $C_2H_5$
8	$CH_3$	i- $C_3H_7$	4- $CH_3$
9	$CH_3$	t- $C_4H_9$	4- $CH_3$
10	$CH_3$	$C_2H_5$	4- $CH_3$
11	$OCH_3$	$OCH_3$	4- $CH_3$
12	$C_2H_5$	$C_2H_5$	4- $CH_3$
13	$C_2H_5$	$C_2H_5$	4- $C_6H_5$
14	i- $C_8H_7$	i- $C_8H_7$	4- $CH_3$

【0014】

【表2】

化合物 No.	R <sub>4</sub> 、R <sub>4</sub> '	R <sub>5</sub> 、R <sub>5</sub> '	R <sub>6</sub> 、R <sub>6</sub> '	化合物 No.	R <sub>4</sub> 、R <sub>4</sub> '	R <sub>5</sub> 、R <sub>5</sub> '	R <sub>6</sub> 、R <sub>6</sub> '
11-1	CH <sub>3</sub>	H	H	11-14	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3'-CH <sub>3</sub>
2	CH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	H	15	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4'-CH <sub>3</sub>
3	CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	16	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3', 4'-CH <sub>3</sub>
4	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	17	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	3'-CH <sub>3</sub>
5	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	2'-CH <sub>3</sub>	18	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4'-CH <sub>3</sub>
6	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	3'-CH <sub>3</sub>	19	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3'-CH <sub>3</sub>
7	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	4'-CH <sub>3</sub>	20	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4'-CH <sub>3</sub>
8	CH <sub>3</sub>	3, 4-CH <sub>3</sub>	H	21	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4'-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
9	CH <sub>3</sub>	3, 4-CH <sub>3</sub>	3', 4'-CH <sub>3</sub>	22	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4'-OCH <sub>3</sub>
10	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	23	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4'-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
11	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	24	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4'-OCH <sub>3</sub>
12	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	25	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4'-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
13	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2'-CH <sub>3</sub>	26	CH <sub>3</sub>	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4'-OCH <sub>3</sub>

[0015]

[表3]

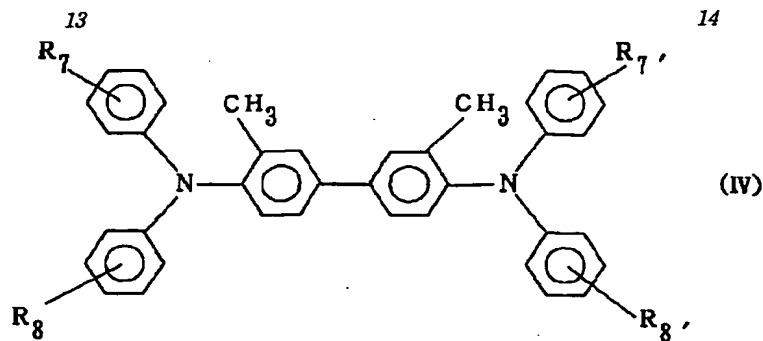
化合物 No.	R <sub>4</sub> 、R <sub>4</sub> '	R <sub>5</sub> 、R <sub>5</sub> '	R <sub>6</sub> 、R <sub>6</sub> '	化合物 No.	R <sub>4</sub> 、R <sub>4</sub> '	R <sub>5</sub> 、R <sub>5</sub> '	R <sub>6</sub> 、R <sub>6</sub> '
11-27	H	3-CH <sub>3</sub>	H	11-40	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4'-CH <sub>3</sub>
28	C <sub>1</sub>	H	H	41	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4'-CH <sub>3</sub>
29	C <sub>1</sub>	2-CH <sub>3</sub>	H	42	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4'-CH <sub>3</sub>
30	C <sub>1</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	43	OCH <sub>3</sub>	H	H
31	C <sub>1</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	44	OCH <sub>3</sub>	2-CH <sub>3</sub>	H
32	C <sub>1</sub>	4-CH <sub>3</sub>	2'-CH <sub>3</sub>	45	OCH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H
33	C <sub>1</sub>	4-CH <sub>3</sub>	3'-CH <sub>3</sub>	46	OCH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H
34	C <sub>1</sub>	4-CH <sub>3</sub>	4'-CH <sub>3</sub>	47	OCH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub>	4'-CH <sub>3</sub>
35	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	48	OCH <sub>3</sub>	4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4'-CH <sub>3</sub>
36	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-CH <sub>3</sub>	H	49	OCH <sub>3</sub>	4-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4'-CH <sub>3</sub>
37	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-CH <sub>3</sub>	H	50	OCH <sub>3</sub>	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4'-CH <sub>3</sub>
38	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	H	51	CH <sub>3</sub>	2-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
39	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub>	4'-CH <sub>3</sub>	52	CH <sub>3</sub>	3-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
				53	CH <sub>3</sub>	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H

【0016】本発明において、電荷輸送材料は表1～3に記載した化合物に限定されるものではない。例えば表2、3には、便宜上R<sub>4</sub>とR<sub>4</sub>'、R<sub>5</sub>とR<sub>5</sub>'、R<sub>6</sub>とR<sub>6</sub>'が同一のベンジジン系化合物を記載したが、これらは互いに必ずしも同一でなくともよく、さらに、R<sub>4</sub>'、R<sub>5</sub>'およびR<sub>6</sub>'の置換位置もR<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>およ

びR<sub>6</sub>と同一でなくともよい。また、トリフェニルアミン系化合物およびベンジジン系化合物は単独でもあるいは2種以上を混合して用いてもよい。

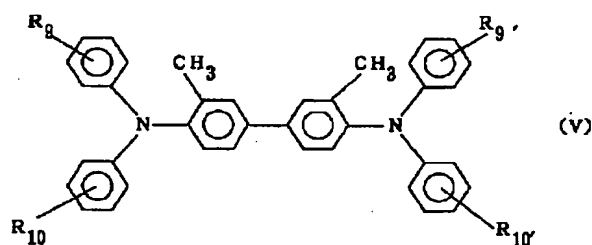
【0017】前記一般式(II)で表されるベンジジン系化合物のうち、下記一般式(IV)

【化7】



(式中、 $R_7$ 、 $R_7'$ 、 $R_8$  および  $R_8'$  は、それぞれ独立して水素原子またはメチル基を表す。) または下記一般式 (V)

\* 【0018】  
【化8】



(式中、 $R_9$  および  $R_9'$  は、それぞれ独立して炭素数2以上のアルキル基を表わし、 $R_{10}$  および  $R_{10}'$  は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルコキシ基または置換アミノ基を表わす。) で示される化合物は、本出願人が特開昭62-247374号公報において既に明かにしたように、溶剤に対する溶解性および前記ポリカーボネート樹脂 (III) に対する相溶性が高いため、均一な塗膜が得られ、均一な界面を形成できる。したがって、上記一般式 (IV) または一般式 (V) で表されるベンジジン系化合物を使用して作製された電子写真感光体の場合は、特に、高感度でかつ繰り返し安定性に優れている。

【0019】電荷輸送層における結着樹脂としては、繰り返し単位が前記構造式 (III) で示されるポリカーボネート樹脂が使用されるが、その分子量は、粘度平均分子量で20,000~100,000の範囲にあるものが好ましい。粘度平均分子量が20,000未満の場合には、塗布液の粘度が低く必要とする膜厚が得られないため、例えば浸漬塗布した場合に膜厚ムラが生じやすい。一方、粘度平均分子量が100,000より大きいと、逆に塗布液の粘度が高すぎて、必要とする膜厚の制御が困難になる。また、結着樹脂は、粘度平均分子量が20,000~100,000の範囲にあるポリカーボネート樹脂の中で、粘度平均分子量が異なるものを複数混合して用いてもよい。また、本発明において、繰り返し単位が前記構造式 (III) で示されるポリカーボネート樹脂は必ずしも単独で用いる必要はなく、それが奏する作用、効果を損なわない範囲内で他の種類のポリカー

ボネート樹脂と混合して或いは共重合せたものを用いることができる。

【0020】前記一般式 (I) で示されるトリフェニルアミン系化合物および一般式 (II) で表されるベンジジン系化合物は、重量比 (%) で20:80~80:20の範囲の混合比で使用される。トリフェニルアミン系化合物が混合比で20重量%未満の場合は、クリーニング性、クリーニングブレードとの摺動音が問題となり、一方、トリフェニルアミン系化合物が80重量%より多いと、電気特性上の繰り返し安定性が低下する。また、電荷輸送材料と結着樹脂は、重量比 (%) が40:60~60:40の範囲で使用される。電荷輸送材料が40重量%未満の場合は、電気特性が低下し感光体としての機能を損ない、一方、電荷輸送材料が60重量%より多いと、耐摩耗性、耐剥離性、耐放電生成物性が極端に低下する。

【0021】電荷輸送層を設ける際に用いられる溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、ジクロロメタン、クロロホルム、塩化エチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、エチルエーテル等の環状または直鎖状のエーテルなど、通常の有機溶剤が挙げられる。これらの溶剤は単独または2種以上混合して用いることができる。また、電荷輸送材料、結着樹脂および溶剤からなる塗布液の塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフ



コーティング法、カーテンコーティング法等、通常の方法が採用される。電荷輸送層の厚みは、一般的に5～50 $\mu$ m、好ましくは10～30 $\mu$ mが適当である。

【0022】本発明の電子写真感光体の感光層が単層構造からなる場合は、電荷発生材料および電荷輸送材料は感光層が積層構造からなる場合と同様のものが用いられ、結着樹脂としては前記電荷輸送層におけるポリカーボネート系樹脂が用いられる。ポリカーボネート系樹脂には前記電荷発生層における結着樹脂を50重量%以下含有させることもできる。また、電荷輸送材料混合物として用いられるトリフェニルアミン系化合物とベンジジン系化合物および電荷輸送材料と結着樹脂の組成比は、それぞれ重量比(%)が20:80～80:20および60:40～40:60の範囲で使用される。

【0023】本発明の感光体は、また、導電性支持体と感光層との間にさらに下引層を設けてもよい。この下引層は感光層の帯電時において導電性支持体から感光層への電荷の注入を阻止すると共に、感光層を導電性支持体に対して一体的に接着保持する接着層としての作用、あるいは場合によっては導電性支持体の光の反射防止作用等を示す。

【0024】この下引層を形成する材料としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド等の結着樹脂の他に、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物等の有機チタニル化合物、ジルコニウムキレート化合物、シランカップリング剤等の公知の材料を用いることができる。また、下引層を形成する際の塗布方法としては、ブレードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等、通常の方法が採用される。下引層の厚みは0.01～10 $\mu$ m、好ましくは0.05～2 $\mu$ mが適当である。

【0025】本発明の感光体においては、複写機中に発生するオゾンや酸化性ガスあるいは光、熱による感光体の劣化を防止する目的で、感光層中に酸化防止剤、光安定剤、熱安定剤等の添加剤を添加することができる。例えば、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、パラフェニレンジアミン、アリールアルカン、ハイドロキノン、スピロクマロン、スピロインダノンおよびそれらの誘導体、有機硫黄化合物、有機燐化合物等が挙げられる。光安定剤の例としては、ベンゾ

フェノン、ベンゾトリアゾール、ジチオカルバメート、テトラメチルピペリジン等の誘導体が挙げられる。また、感度の向上、残留電位の低減、繰り返し使用時の疲労低減等を目的として、少なくとも1種の電子受容性物質を含有させることができる。具体的には、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジプロモ無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、*o*-ジニトロベンゼン、*m*-ジニトロベンゼン、クロラニル、ジニトロアントラキノン、トリニトロフルオレノン、ピクリン酸、*o*-ニトロ安息香酸、*p*-ニトロ安息香酸、フタル酸等の電子受容性物質を挙げることができる。これらのうち、フルオレノン系、キノン系や塩素原子、シアノ基、ニトロ基等の電子吸引基を置換したベンゼン誘導体が特に好ましい。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例において、「部」は、「重量部」を意味する。

#### 実施例1

導電性支持体としてアルミニウム基体を用い、ジルコニウム化合物(商品名:オルガチックスZC540、マツモト製薬社製)10部およびシラン化合物(商品名:A1110、日本ユニカー社製)1部と1-プロパノール40部およびブタノール20部からなる溶液をアルミニウム基体上に浸漬コーティング法で塗布し、150℃において10分間加熱乾燥して膜厚0.12 $\mu$ mの下引層を形成した。次いで、x型無金属フタロシアニン結晶1部を、ポリビニルブチラール樹脂(商品名:エスレックBM-S、積水化学社製)1部およびシクロヘキサノン100部と混合し、ガラスビーズと共にサンドミルで1時間処理して分散した後、得られた塗布液を上記下引層上に浸漬コーティング法で塗布し、100℃において10分間加熱乾燥して、膜厚0.25 $\mu$ mの電荷発生層を形成した。次に、トリフェニルアミン系化合物(化合物No. I-6)8部およびベンジジン系化合物(化合物No. II-27)2部と、繰り返し単位が前記構造式(III)で示されるポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量 $M_v$ :41,000)10部をモノクロロベンゼン85部に溶解し、得られた塗布液を電荷発生層が形成されたアルミニウム基体上に浸漬コーティング法で塗布し、115℃において1時間加熱乾燥して膜厚18 $\mu$ mの電荷輸送層を形成し、塗布膜の状態(塗膜性)を目視により観察した。

【0027】この様にして得られた電子写真感光体について、その電子写真特性を静電複写紙試験装置(エレクトロスタティックアナライザーEPA-8100:川口電気社製)を用いて測定した。すなわち、常温常温(20℃、40%RH)の環境下、-6kVのコロナ放電を行い、感光体を帯電させた後、タングステンランプの光

17

を、モノクロメーターを用いて800nmの単色光に分光し、感光体表面上で $1\mu\text{W}/\text{cm}^2$  になるように調整し、照射した。そして、その初期表面電位 $V_0$  (ボルト)、半減露光量 $E_{1/2}$  ( $\text{erg}/\text{cm}^2$ ) を測定し、その後10 luxの白色光を1秒間照射し、残留電位 $V_r$  (ボルト) を測定した。その結果を後記表4に示す。

#### 【0028】実施例2

電荷輸送材料として、化合物No. I-10のトリフェニルアミン系化合物を6部、化合物No. II-27のベンジジン系化合物を4部用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

#### 【0029】実施例3

電荷輸送材料として、化合物No. I-3のトリフェニルアミン系化合物を5部、化合物No. II-27のベンジジン系化合物を5部用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

#### 【0030】実施例4

電荷輸送材料として、化合物No. I-6のトリフェニルアミン系化合物を6部、化合物No. II-27のベンジジン系化合物を4部用い、結着樹脂として、繰り返し単位が前記構造式(III)で示されるポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量 $M_v$ : 92,000)8部用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

#### 【0031】実施例5

実施例1における化合物No. II-27のベンジジン系化合物の代わりに、化合物No. II-15のベンジジン系化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

#### 【0032】実施例6

電荷輸送材料として、化合物No. I-5のトリフェニルアミン系化合物を6部、および化合物No. II-15のベンジジン系化合物を4部用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

#### 【0033】実施例7

電荷輸送材料として、化合物No. I-11のトリフェニルアミン系化合物を1.6部、および化合物No. II-15のベンジジン系化合物を6.4部用い、繰り返し単位が前記構造式(III)で示されるポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量 $M_v$ : 41,000)を12部用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

#### 【0034】実施例8

電荷輸送材料として、化合物No. I-6のトリフェニ

18

ルアミン系化合物6部、化合物No. I-4のトリフェニルアミン系化合物3部および化合物No. II-27のベンジジン系化合物を2部用い、結着樹脂として、繰り返し単位が前記構造式(III)で示されるポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量 $M_v$ : 92,000)を9部用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

#### 【0035】実施例9

電荷輸送材料として、化合物No. I-6のトリフェニルアミン系化合物を9部、化合物No. II-27のベンジジン系化合物を2部用い、結着樹脂として、繰り返し単位が前記構造式(III)で示されるポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量 $M_v$ : 41,000)を11部用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

#### 【0036】実施例10

電荷輸送材料として、化合物No. I-11のトリフェニルアミン系化合物を0.8部、化合物No. II-15のベンジジン系化合物を7.2部用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様の測定を行っ、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

#### 【0037】実施例11

電荷輸送材料として、化合物No. I-8のトリフェニルアミン系化合物8部および化合物No. II-27のベンジジン系化合物1部および化合物No. II-15のベンジジン系化合物1部を用い、結着樹脂として、繰り返し単位が前記構造式(III)で示されるポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量 $M_v$ : 41,000)を10部用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

#### 【0038】実施例12

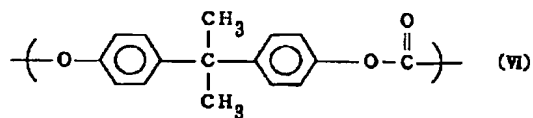
電荷輸送材料として、化合物No. I-6のトリフェニルアミン系化合物5部および化合物No. II-27のベンジジン系化合物2部を用い、結着樹脂として、繰り返し単位が前記構造式(III)で示されるポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量 $M_v$ : 41,000)を13部用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

#### 【0039】比較例1

実施例1におけるポリカーボネート樹脂の代わりに、下記構造式(VI)で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量 $M_v$ : 36,000)を用い、溶剤としてジクロロメタンを用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

19

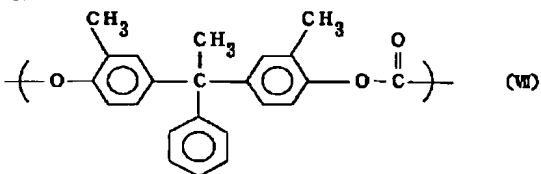
【化9】



【0040】比較例2

実施例1におけるポリカーボネートの代わりに、下記構造式(VII)で示される繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂(粘度平均分子量 $M_v$ :37,000)を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

【化10】



【0041】比較例3

電荷輸送材料として、化合物No. 1-6のトリフェニルアミン系化合物のみを単独で10部用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

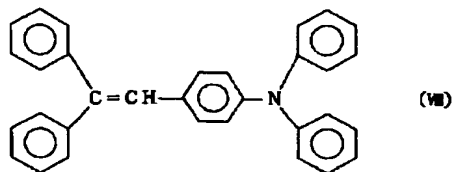
【0042】比較例4

電荷輸送材料として、下記式(VIII)で示されるスチルベン化合物を単独で10部用いた以外は、実施例1と

20

同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

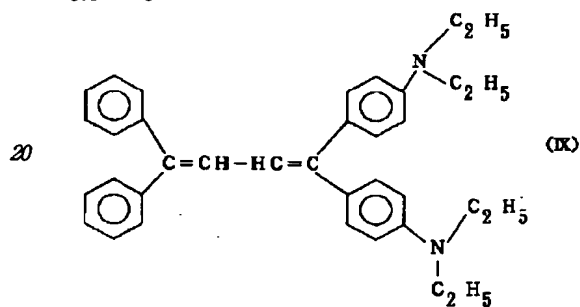
【化11】



10 【0043】比較例5

電荷輸送材料として、下記式(IX)で示されるブタジエン化合物を10部単独で用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製し、同様に評価を行った。その結果を後記表4に示す。

【化12】



【0044】

【表4】

	電 荷 輸 送 層 (組成: 重量%)							電 気 特 性		
	電 荷 輸 送 材 料				結 着 樹 脂		塗 膜 性	V <sub>o</sub>	E <sub>1/2</sub>	V <sub>RP</sub>
	種 類	組 成	種 類	組 成	種 類	組 成				
実施例 1	I-6	40	II-27	10	III	50	良 好	-820	7.2	-38
実施例 2	I-10	30	II-27	20	III	50	良 好	-815	7.0	-40
実施例 3	I-8	25	II-27	25	III	50	良 好	-825	7.9	-50
実施例 4	I-8	40	II-27	20	III	40	良 好	-811	7.1	-35
実施例 5	I-6	40	II-15	10	III	50	良 好	-820	7.1	-45
実施例 6	I-5	30	II-15	20	III	50	良 好	-813	7.7	-45
実施例 7	I-11	8	II-15	32	III	80	良 好	-825	7.0	-40
実施例 8	I-6 I-4	30 15	II-27	10	III	45	良 好	-813	7.8	-47
実施例 9	I-6	45	II-27	10	III	45	良 好	-820	7.3	-38
実施例 10	I-11	4	II-15	36	III	80	良 好	-826	7.0	-38
実施例 11	I-8	40	II-27 II-15	55	III	50	良 好	-817	6.9	-40
実施例 12	I-6	25	II-27	10	III	65	良 好	-825	7.8	-55
比較例 1	I-6	40	II-27	10	VI	50	良 好	-815	7.8	-43
比較例 2	I-6	40	II-27	10	VII	50	良 好	-818	6.9	-35
比較例 3	I-6	50	—	—	III	50	良 好	-815	8.4	-75
比較例 4	VII	50	—	—	III	50	良 好	-818	7.0	-45
比較例 5	IX	50	—	—	III	50	良 好	-811	10.2	-55

## 【0045】実施例13～20

導電性指示耐としてアルミニウムパイプを用い、上記実施例1～8におけると同様の条件でドラム型の電子写真感光体を作製した。得られた電子写真感光体をデジタル複写機 (Able 1301α: 富士ゼロックス (株) 製) に装着し、複写を6万回繰り返し、6万回後の画質欠陥の評価および摩耗量を測定した。その結果を表5に

示す。

## 【0046】比較例6～10

比較例1～5と同一の条件でドラム型の電子写真感光体を作製し、実施例13と同様に評価を行った。その結果を表5に示す。

## 【0047】

【表5】

	感光体 構成	画質 (6万枚コピー後)	摩耗量 ( $\mu\text{m}$ )
実施例13	実施例1	欠陥なし	3.4
実施例14	実施例2	欠陥なし	3.7
実施例15	実施例3	欠陥なし	3.0
実施例16	実施例4	欠陥なし	3.9
実施例17	実施例5	欠陥なし	3.4
実施例18	実施例6	欠陥なし	3.7
実施例19	実施例7	欠陥なし	2.8
実施例20	実施例8	欠陥なし	3.4
比較例6	比較例1	摩耗傷プリント、全面カブリ、トナーフィルミング発生	6.7
比較例7	比較例2	摩耗傷プリント、全面カブリ、トナーフィルミング発生	10.0
比較例8	比較例3	画質濃度低下、トナーフィルミング発生	3.1
比較例9	比較例4	全面カブリ、トナーフィルミング発生	5.8
比較例10	比較例5	画質濃度低下、トナーフィルミング発生	6.0

## 【0048】

【発明の効果】本発明の電子写真感光体は、電荷輸送材料として、上記の特定のトリフェニルアミン系化合物とベンジジン系化合物とを併用し、結着樹脂として、特定のポリカーボネート樹脂を主成分とするポリカーボネート系樹脂を用いるので、上記表4および5の記載から明かのように、高い光感度と優れた繰り返し安定性を有し、かつ高い耐摩耗性が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

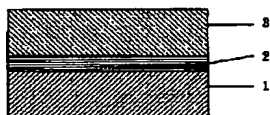
【図1】 本発明の電子写真感光体の1例の模式的断面図である。

【図2】 本発明の電子写真感光体の他の1例の模式的断面図である。

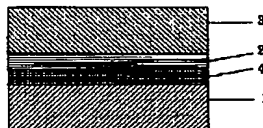
## 【符号の説明】

1…導電性支持体、2…電荷発生層、3…電荷輸送層、4…下引き層。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 上坂 友純  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 星崎 武敏  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 小島 文夫  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内